

DOCKET NO.: 278703US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Bernd WENDEROTH, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP04/03108

INTERNATIONAL FILING DATE: March 24, 2004

FOR: ANTIFREEZE CONCENTRATES AND COOLANT COMPOSITIONS BASED ON
POLYGLYCOLS AND AMIDES FOR PROTECTING MAGNESIUM AND THE ALLOYS
THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	103 13 280.5	25 March 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/EP04/03108. Receipt of the certified
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

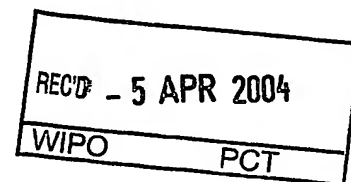


Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 13 280.5

Anmeldetag: 25. März 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Gefrierschutzmittelkonzentrate und
Kühlmittelzusammensetzungen auf
Basis von Polyglykolen und Amiden
zum Schutz von Magnesium und
dessen Legierungen

IPC: C 09 K 5/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Klostermeyer

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BASF Aktiengesellschaft

25. März 2003
B03/0145 IB/HN/arw

5 **Gefrierschutzmittelkonzentrate und Kühlmittelzusammensetzungen auf Basis von Polyglykolen und Amiden zum Schutz von Magnesium und dessen Legierungen**

Die vorliegende Erfindung betrifft Gefrierschutzmittelkonzentrate auf Basis von Polyglykolen und Carbonsäureamiden und/oder Sulfonsäureamiden sowie aus den Konzentraten erhältliche gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen.

15 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Gefrierschutzmittelkonzentrate zur Herstellung von wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen, die insbesondere für Magnesium und/oder Aluminium enthaltende Verbrennungsmotoren geeignet sind.

Gefrierschutzmittelkonzentrate für die Kühlkreisläufe von Verbrennungsmotoren, be-
20 spielsweise in Automobilen, enthalten meist Alkylenglykole, vor allem Ethylenglykol oder Propylenglykol, als Hauptkomponente. Zur Verwendung im Kühlsystem werden sie mit Wasser verdünnt und sollen neben Frostschutz auch für eine gute Wärmeabfuhr sorgen. Alkylenglykol/Wasser-Mischungen sind allerdings bei den Betriebstemperaturen von Verbrennungsmotoren sehr korrosiv. Deswegen müssen die verschiedenen Metalle
25 und deren Legierungen, die im Kühlsystem vorkommen, ausreichend vor den verschiedensten Korrosionsarten, beispielsweise Lochfraßkorrosion, Spaltkorrosion, Erosion oder Kavitation, geschützt werden.

Nach dem Stand der Technik werden als Korrosionsinhibitoren in derartigen Kühlsystemen
30 für die Vielfalt unterschiedlicher Metalle wie Stahl, Gusseisen, Kupfer, Messing, Aluminium und deren Legierungen sowie Lötmetalle, beispielsweise Lötzinn, eine

Vielzahl chemischer Substanzen verwendet. Die erhaltenen Kühlerschutzmittel erfüllen bei Ihrer Verwendung zur Kühlung der heute überwiegend von der Kfz-Industrie eingesetzten Motoren aus Grauguss oder Gussaluminium-Legierungen die in sie gestellten Erwartungen bezüglich Korrosionsschutz.

5

Im Automobilbau wird derzeit versucht, durch Gewichtsreduzierung bei Kraftfahrzeugen den Treibstoffverbrauch abzusenken. So versucht man zum Beispiel, das Gewicht von Motoren dadurch zu verringern, dass man sie teilweise oder vollständig aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen konstruiert.

10

Versuche haben jedoch gezeigt, dass wegen der erhöhten chemischen Reaktivität von Magnesium die heute auf dem Markt befindlichen Kühlerschutzmittel nur einen sehr eingeschränkten Korrosionsschutz für dieses Metall und dessen Legierungen bieten.

15 Es existieren bisher nur wenige Patentpublikationen, die Lösungen für diese Problematik anbieten.

Bereits 1931 wird im DRP 569 771 (1) eine Kühlflüssigkeit für aus Magnesiumlegierungen bestehende Teile von Brennkraftmaschinen, bestehend in einem mehrwertigen Alkohol mit einem Gehalt an geringen Mengen eines Alkalifluorids, gegebenenfalls in Anwesenheit von Wasser, beschrieben.

20

Im gleichen Jahr wird im DRP 579 185 (2) die Verwendung von Alkalisulfiden für den gleichen Einsatzzweck beschrieben.

25

Der Einsatz von Fluoriden oder Sulfiden ist jedoch heute wegen der toxikologischen Bedenklichkeit dieser Substanzklassen nicht mehr erwünscht.

WO 95/07323 (3) beschreibt wasserfreie Kühlerschutzmittel auf Basis von Monopropylenglykol, enthaltend Molybdat, Nitrat und ein Azolderivat wie Tolutriazol zum Korrosionsschutz verschiedener Metalle, darunter auch Magnesium und

30

Magnesiumlegierungen. Wasserfreie Kühlerschutzmittel sind jedoch wegen ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeit nicht praxisrelevant.

5 EP 229 440 B1 (4) beschreibt Kühlmittelkonzentrate, die auch Korrosionsschutzeigenschaften für Magnesium aufweisen sollen, enthaltend aliphatische Monocarbonsäuresalze, aliphatische Dicarbonsäuresalze und ein Kohlenwasserstofftriazol sowie gegebenenfalls zusätzlich ein Alkalimetallborat, -silikat, -benzoat, -nitrat, -nitrit, -molybdat und/oder ein Kohlenwasserstoffcarbazol. Konkrete Korrosionstestergebnisse werden für Magnesium nicht beschrieben.

10 EP 251 480 B1 (5) beschreibt Kühlmittelkonzentrate, enthaltend Alkylbenzoesäuresalze, aliphatische Monocarbonsäuresalze und ein Triazol sowie gegebenenfalls weitere Komponenten, die nicht nur bei den bisher üblichen im Motorenbau verwendeten Metallen, sondern auch bei Magnesium zu einem verbesserten Korrosionsschutz führen
15 sollen. Konkrete Korrosionstestergebnisse werden für Magnesium hier nicht aufgeführt.

Als Verbesserung gegenüber (5) beschreibt die WO 00/22189 (6) Kühlflüssigkeiten, die eine Kombination von Carbonsäuresalzen mit Fluorid und/oder Fluorcarbonsäuresalzen enthalten. Nachteilig ist jedoch hier insbesondere die Verwendung der toxikologisch
20 bedenklichen Fluorwasserstoffsäure.

WO 99/19418 (7) beschreibt eine Kühlflüssigkeit auf Basis mehrwertiger Alkohole für Bauteile aus Magnesium, bestehend aus einer Kombination aus verzweigten aliphatischen Carbonsäuresalzen und Alkanolaminphosphaten sowie Tolutriazol/Benzotriazol, der
25 gegebenenfalls weitere Additive wie aliphatische oder aromatische Mono- und/oder Dicarbonsäuresalze, Mercaptobenzthiazol oder Carboxymethylcellulose zugesetzt werden können. Die Korrosionstestergebnisse sind jedoch insbesondere in Gegenwart von größeren Mengen Wasser unzureichend.

30 WO 02/08354 (8) beschreibt Gefrierschutzmittelkonzentrate und diese umfassenden Kühlmittelzusammensetzungen zum Schutz von Magnesium und Magnesiumlegierungen, enthaltend 0,05 bis 10 Gew.-% Carbonsäure- und/oder Sulfonsäureamide. Beschrieben

werden Beispiele auf Basis von Monoethylenglykol mit 30% Wassergehalt, die sehr gute Korrosionstestergebnisse aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, entsprechende Gefrierschutzmittelformulierungen bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen. Die herzustellenden Gefrierschutzmittel sollen insbesondere eine gute Wärmeleitfähigkeit aufweisen, nicht toxisch sein und einen guten Korrosionsschutz für Magnesium und Magnesiumlegierungen, aber auch für Aluminium und Aluminiumlegierungen gewährleisten.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Gefrierschutzmittelkonzentrate auf Basis von Alkylenglykolen, Glycerin und/oder 1,3-Propandiol enthaltend

a) 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer Polyethylen- und/oder Polypropylenglykole und

b) 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer Carbonsäureamide und/oder Sulfonsäureamide.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Zugabe geringer Mengen Polyethylenglykole zu den Mischungen gemäß (8) gut wirksame Kühlmittelformulierungen für Magnesium und Magnesiumlegierungen erhalten werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Komponente a) ausgewählt aus Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Hexaethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, Pentapropylenglykol, Hexapropylenglykol und Mischungen davon, vorzugsweise Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol und Mischungen davon, insbesondere Tripropylenglykol.

Unter dem Begriff „Propylenglykol“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung 1,2-Propandiol verstanden.

Vorzugsweise ist die Komponente b) ausgewählt aus Amiden von linearen und
5 verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren mit jeweils 2 bis 16 C-Atomen, vorzugsweise mit jeweils 3 bis 12 C-Atomen.

Die Amide und Sulfonsäureamide der Komponente b) können gegebenenfalls am
10 Stickstoffatom der Amidgruppe alkylsubstituiert sein, beispielsweise durch eine C₁-C₄-Alkylgruppe. Aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste des Moleküls können selbstverständlich auch Alkylgruppen tragen. Im Molekül können eine oder mehrere, vorzugsweise eine oder zwei Amidgruppen vorliegen. Die Amide können zusätzliche funktionelle Gruppen, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxy, Amino, Chlor, Fluor, Hydroxy
15 und/oder Acetyl, tragen, insbesondere finden sich solche funktionelle Gruppen als Substituenten an vorhandenen aromatischen oder heteroaromatischen Ringen.

Typische Beispiele für derartige Carbonsäure- und Sulfonsäureamide sind nachfolgend
aufgeführt.

20 • aromatische Carbonsäureamide:

Benzamid

2-Methylbenzamid

3-Methylbenzamid

25 4-Methylbenzamid

2,4-Dimethylbenzamid

4-tert.-Butylbenzamid

3-Methoxybenzamid

4-Methoxybenzamid

30 2-Aminobenzamid (Anthranilsäureamid)

3-Aminobenzamid

4-Aminobenzamid

3-Amino-4-methylbenzamid

2-Chlorbenzamid

3-Chlorbenzamid

4-Chlorbenzamid

5 2-Fluorbenzamid

3-Fluorbenzamid

4-Fluorbenzamid

2,6-Difluorbenzamid

4-Hydroxybenzamid

10 Phthalsäurediamid

Terephthalsäurediamid

- heteroaromatische Carbonsäureamide:

Nicotinsäureamid (Pyridin-3-carbonsäureamid)

15 Picolinsäureamid (Pyridin-2-carbonsäureamid)

- aliphatische Carbonsäureamide:

Bernsteinsäurediamid

Adipinsäurediamid

20 Propionsäureamid

Hexansäureamid

- cycloaliphatische Carbonsäureamide mit der Amidgruppierung als Bestandteil des Ringes:

25 2-Pyrrolidon

N-Methyl-2-pyrrolidon

2-Piperidon

ϵ -Caprolactam

30 • aliphatische Sulfonsäureamide:

Methansulfonsäureamid

Hexan-1-sulfonsäureamid

- aromatische Sulfonsäureamide:

Benzolsulfonsäureamid

o-Toluolsulfonsäureamid

5 m-Toluolsulfonsäureamid

p-Toluolsulfonsäureamid

4-tert.-Butylbenzolsulfonsäureamid

4-Fluorbenzolsulfonsäureamid

4-Hydroxybenzolsulfonsäureamid

10 2-Aminobenzolsulfonsäureamid

3-Aminobenzolsulfonsäureamid

4-Aminobenzolsulfonsäureamid

4-Acetylbenzolsulfonsäureamid

15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate zusätzlich ein oder mehrere der nachfolgend aufgeführten nichtionischen Verbindungen:

20 c) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Amine mit 2 bis 15 C-Atomen, welche zusätzlich Ethersauerstoffatome oder Hydroxylgruppen enthalten können, und/oder

25 d) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, eines oder mehrerer ein- oder zweikerniger ungesättigter oder teilungesättigter Heterocyclen mit 4 bis 10 C-Atomen, welche benzanelliert sein und zusätzliche funktionelle Gruppen tragen können, und/oder

30 e) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Tetra-(C₁-C₈-alkoxy)-silane (Orthokieselsäure-tetra-C₁-C₈-alkylester), bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats

Beispiele für aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine c) mit 2 bis 15, vorzugsweise 4 bis 8 C-Atomen, welche zusätzlich Ethersauerstoffatome oder Hydroxylgruppen enthalten können, umfassen Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sec.-Butylamin, tert.-Butylamin, n-Pentylamin, n-Hexylamin, n-Heptylamin, n-Octylamin, Isononylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Hexamethylentetramin (Urotropin), Mono-, Di- und Triethanolamin, Piperidin, Morpholin, Anilin oder Benzylamin. Die organischen Gruppen der aliphatischen und cycloaliphatischen Amine der Gruppe c) sind vorzugsweise gesättigt.

Beispiele für Heterocyclen d) umfassen einkernige fünf- oder sechsgliedrige Systeme mit 1, 2 oder 3 Stickstoffatomen oder mit einem Stickstoffatom und einem Schwefelatom, welche benzanelliert sein können. Es können auch zweikernige Systeme aus fünf- und/oder sechsgliedrigen Teilringen mit typischerweise 2, 3, oder 4 Stickstoffatomen eingesetzt werden. Die Heterocyclen der Gruppe d) können zusätzlich funktionelle Gruppen, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxy, Amino und/oder Mercapto, tragen. Das heterocyclische Grundgerüst kann selbstverständlich auch Alkylgruppen tragen.

Beispiele für Heterocyclen d) umfassen Benztriazol, Tolutriazol, hydriertes Tolutriazol, 1H-1,2,4-Triazol, Benzimidazol, Benzthiazol, Mercaptobenzthiazol, Adenin, Purin, 6-Methoxypurin, Indol, Isoindol, Isoindolin, Pyridin, Pyrimidin, 3,4-Diaminopyridin, 2-Aminopyrimidin und 2-Mercaptopyrimidin.

Beispiele für Tetra-(C₁-C₈-alkoxy)-silane e) umfassen Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan und Tetra-n-butoxysilan.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate zusätzlich eine oder mehrere der nachfolgend aufgeführten Verbindungen enthalten:

f) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, ein oder mehrere aliphatische oder aromatische Monocarbonsäuren mit jeweils 3 bis 16 C-Atomen in Form deren Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze und/oder

g) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, ein oder mehrere aliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren mit jeweils 4 bis 20 C-Atomen in Form deren Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze und/oder

h) ein oder mehrere Alkalimetallborate, Alkalimetallphosphate, Alkali-metallsilikate, Alkalimetallnitrite, Alkali- oder Erdalkalimetallnitrate, Molybdate oder Alkali- oder Erdalkalimetallfluoride in Mengen von jeweils 0 bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates und/oder

i) 0 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, ein oder mehrere Hartwasserstabilisatoren auf Basis von Polyacrylsäure, Polymaleinsäure, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Vinylpyrrolidon-Vinylimidazol-Copolymeren und/oder Copolymeren aus ungesättigten Carbonsäuren und Olefinen.

Bei den Verbindungen der Gruppen f), g) und h) handelt es sich um zusätzliche Korrosionsinhibitoren.

Beispiele für lineare, verzweigt-kettige oder cyclische aliphatische Monocarbonsäuren der Gruppe f) umfassen Propionsäure, Pentansäure, Hexansäure, Cyclohexylelessigsäure, Octansäure, 2-Ethylhexansäure, Nonansäure, Isononansäure, Decansäure, Undecansäure und Dodecansäure.

Beispiele für aromatische Monocarbonsäuren der Gruppe f) umfassen insbesondere Benzoesäure, weiterhin C₁-bis C₈-Alkylbenzoesäuren, beispielsweise o-, m-, p-Methylbenzoesäure oder p-tert.-Butylbenzoesäure, C₁-bis C₄-Alkoxybenzoesäuren, beispielsweise o-, m-, p-Methoxybenzoesäure, hydroxylgruppenhaltige aromatische Monocarbonsäuren, beispielsweise o-, m- oder p-Hydroxybenzoesäure, o-, m- und p-(Hydroxymethyl)benzoesäure, oder Halogenbenzoesäuren, beispielsweise o-, m- oder p-Fluorbenzoesäure.

Beispiele für Dicarbonsäuren der Gruppe g) umfassen Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Dicyclopentadiendicarbonsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure.

Alle genannten Carbonsäuren liegen als Alkalimetallsalze, vor allem als Natrium- oder Kaliumsalze, oder als Ammoniumsalze oder substituierte Ammoniumsalze (Aminsalze) vor, z. B. mit Ammoniak, Trialkylaminen oder Trialkanolaminen.

Beispiele für unter h) genannte zusätzliche Korrosionsinhibitoren umfassen Natriumtetraborat (Borax), Dinatriumhydrogenphosphat, Trinatriumphosphat, Natriummetasilikat, Natriumnitrit, Natriumnitrat, Magnesiumnitrat, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Magnesiumfluorid und Natriummolybdat.

Bei Mitverwendung von Alkalimetallsilikaten werden die vorstehend genannten Inhibitoren zweckmäßigerweise durch übliche Organosilicophosphonate oder Organosilicosulfonate in üblichen Mengen stabilisiert.

Zusätzlich zu den genannten Inhibitorkomponenten können beispielsweise auch noch lösliche Salze des Magnesiums von organischen Säuren, z. B. Magnesiumbenzolsulfonat, Magnesiummethansulfonat, Magnesiumacetat oder Magnesiumpropionat, Hydrocarbazole oder quaternierte Imidazole, wie sie in der DE-A 196 05 509 beschrieben sind, in üblichen Mengen als weitere Inhibitoren eingesetzt werden.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate liegt üblicherweise im Bereich von 4 bis 11, vorzugsweise 4 bis 10, insbesondere 4,5 bis 8,5. Dabei kann der gewünschte pH-Wert gegebenenfalls auch durch Zugabe von Alkalimetallhydroxid, Ammoniak oder Aminen zur Formulierung eingestellt werden, festes Natrium- oder Kaliumhydroxid sowie wässrige Natron- oder Kalilauge sind hierfür besonders geeignet. Mitzuverwendende Carbonsäuren werden zweckmäßigerweise gleich als entsprechende Alkalimetallsalze zugegeben, um automatisch im gewünschten pH-Bereich zu liegen; man

kann die Carbonsäuren jedoch auch als freie Säuren zufügen und dann mit Alkalimetallhydroxid, Ammoniak oder Aminen neutralisieren und den gewünschten pH-Bereich einstellen.

5 Den Hauptbestandteil des erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrats bildet mindestens ein Alkylenglykol, Glycerin, 1,3-Propandiol oder Mischungen davon. Diese Komponente(n) ist vorzugsweise zu ≥ 75 Gew.-%, insbesondere ≥ 85 Gew.-% vorhanden. Das Alkylenglykol ist vorzugsweise Ethylenglykol und/oder Propylenglykol.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform basiert dieser Hauptbestandteil auf Ethylenglykol, Propylenglykol oder Mischungen davon. Ethylenglykol und/oder Propylenglykol sind dabei zu mindestens 95 Gew.-% vorhanden, weiterhin sind gegebenenfalls Glycerin oder 1,3-Propandiol vorhanden. Insbesondere ist der Hauptbestandteil Ethylenglykol, Propylenglykol oder eine Mischung davon.

15

Als weitere übliche Hilfsmittel können die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate in üblichen geringen Mengen noch Entschäumer (in der Regel in Mengen von 0,003 bis 0,008 Gew.-%), Farbstoffe sowie Bitterstoffe aus Gründen der Hygiene und der Sicherheit im Falle eines Verschluckens (z.B. vom Typ Denatoniumbenzoat) enthalten.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einem erniedrigten Gefrierpunkt, insbesondere für den Kühlerschutz im Automobilbereich, die 70 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 40 Gew.-% Wasser und 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-% der erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate enthalten. Die gebrauchsfertigen Kühlmittelzusammensetzungen werden durch Verdünnen der erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate mit Wasser erhalten.

25

Die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate zeichnen sich vor allem durch eine
30 effektivere Korrosionsinhibierung bei Magnesium und Magnesiumlegierungen gegenüber den Mitteln des Standes der Technik aus.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele

5

Aus einem erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrat wurde die in der Tabelle 1 aufgeführte Kühlmittelzusammensetzung Beispiel 1 und ein Vergleichsbeispiel aus einem Konzentrat nach WO 02/08354 jeweils mit 50 % Wassergehalt hergestellt, wobei sich die Gefrierschutzmittelkonzentrate zum Beispiel einfach dadurch erhalten lassen, dass man die Komponenten in Monoethylenglykol löst. Durch einfaches Verdünnen mit Wasser sind daraus die wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen zugänglich.

10

15

Die Prüfung dieser wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen erfolgte direkt ohne weitere Verdünnung im Statischen Heißflächentest ASTM D 4340-98 unter Verwendung eines Magnesium-Probenkörpers der Legierung AZ91 HP bzw. an einem Gussaluminium-Probenkörper der Legierung GAlSi6Cu4. Anstelle von konzentrierter Salpetersäure wurde zur Reinigung des Magnesium-Probenkörpers nach dem Test die für dieses Metall besser geeignete Chromsäure verwendet.

20

Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Sie zeigen, dass mit den erfindungsgemäßen Kühlmittelzusammensetzungen ein deutlich besserer Korrosionsschutz bei Magnesium erzielt wird als mit dem Vergleichsbeispiel nach WO 02/08354 als Stand der Technik.

25

Auch wird gleichzeitig ein guter Korrosionsschutz bei Aluminium erreicht. Die leichte Gewichtszunahme bei Gussaluminium beim erfindungsgemäßen Beispiel 1 weist hier auf die Ausbildung einer stabilen Schutzschicht hin.

Tabelle 1: Geprüfte Kühlmittelzusammensetzungen

Komponenten [Gew.-%]	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel nach WO 02/08354
Mischung aus p-Toluolsulfonamid, Triethanolamin und 1H-1,2,4- Triazol	2,5	2,5
Tripropylenglykol	3	---
destilliertes Wasser	50	50
Monoethylenglykol	Rest	Rest

5

Tabelle 2: Statischer Heißkorrosionstest gemäß ASTM D 4340-98

Korrosionsrate [mg/cm ² /Woche]	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel nach WO 02/08354
Mg AZ91 HP	- 3,43	- 13,40
GAISI6Cu4	+ 0,25	---

BASF Aktiengesellschaft

25. März 2003
B03/0145 IB/HN/arw

5

Patentansprüche

1. Gefrierschutzmittelkonzentrat auf Basis von Alkylenglykol, Glycerin und/oder 1,3-Propandiol, enthaltend

10

a) 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates eines oder mehrerer Polyethylen- und/oder Polypropylenglykole und

15

b) 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates eines oder mehrerer Carbonsäureamide und/oder Sulfonsäureamide.

2. Konzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente a) ausgewählt ist aus Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Hexaethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, Pentapropylenglykol, Hexapropylenglykol und Mischungen davon, vorzugsweise Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol und Mischungen davon, insbesondere Tripropylenglykol.

20

25

3. Konzentrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) ausgewählt ist aus Amiden von linearen und verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren mit jeweils 2 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 3 bis 12 C-Atomen.

30

4. Konzentrat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) ausgewählt ist aus aromatischen Carbonsäureamiden, heteroaromatischen Carbonsäureamiden, aliphatischen Carbonsäureamiden, cycloaliphatischen Carbonsäureamiden mit der Amidgruppierung als Bestandteil des Ringes, aliphatischen Sulfonsäureamiden und aromatischen Sulfonsäureamiden.

35

5. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat zusätzlich eine oder mehrere der folgenden Verbindungen enthält:

5 c) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates eines oder mehrerer aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Amine mit 2 bis 15 C-Atomen, welche zusätzlich Ethersauerstoffatome oder Hydroxylgruppen enthalten können, und/oder

10 d) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates eines oder mehrerer ein- oder zweikerniger ungesättigter oder teilungesättigter Heterocyclen mit 4 bis 10 C-Atomen, welche benzanelliert sein und zusätzliche funktionelle Gruppen tragen können, und/oder

15 e) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Tetra-(C₁-C₈-alkoxy)-silane (Orthokieselsäure-tetra-C₁-C₈-alkylester), bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates.

20 6. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass dieses zusätzlich eine oder mehrere der nachfolgend aufgeführten Verbindungen enthält:

f) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates ein oder mehrere aliphatische oder aromatische Monocarbonsäuren mit jeweils 3 bis 16 C-Atomen in Form von deren Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze, und/oder

30 g) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates ein oder mehrere aliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren mit jeweils 4 bis 20 C-Atomen in Form von deren Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze, und/oder

35 h) ein oder mehrere Alkalimetallborate, Alkalimetallphosphate, Alkalimetallsilikate, Alkalimetallnitrite, Alkali- oder Erdalkalimetallnitrate, Molybdate oder Alkali- oder Erdalkalimetallfluoride in Mengen von jeweils

0 bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates und/oder

5 i) 0 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates ein oder mehrere Hartwasserstabilisatoren auf Basis von Polyacrylsäure, Polymaleinsäure, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Vinylpyrrolidon-Vinylimidazol-Copolymeren und/oder Copolymeren aus ungesättigten Carbonsäuren und Olefinen.

10 7. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass dieses zusätzlich lösliche Salze des Magnesiums und organischen Säuren, Hydrocarbazole und/oder quaternierte Imidazole enthält.

15 8. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Alkylenglykol, Glycerin, 1,3-Propandiol oder Mischungen davon in Mengen ≥ 75 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 85 Gew.-%, vorhanden sind.

20 9. Konzentrat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkylenglykol Ethylenglykol, Propylenglykol oder Mischungen davon eingesetzt werden.

10. Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass dessen pH-Wert im Bereich von 4 bis 11, vorzugsweise 4 bis 10, insbesondere 4,5 bis 8,5 liegt.

5 11. Wässrige Kühlmittelzusammensetzung enthaltend Wasser und 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-% des Konzentrats nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

BASF Aktiengesellschaft

25. März 2003
B03/0145 IB/HN/arw**Zusammenfassung**

5

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Gefrierschutzmittelkonzentrat auf Basis von Alkylenglykolen, Glycerin und/oder 1,3-Propandiol, enthaltend

10

- a) 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates eines oder mehrerer Polyethylen- und/oder Polypropylenglykole und

15

- b) 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates eines oder mehrerer Carbonsäureamide und/oder Sulfonsäureamide.

20

Durch Verdünnen mit Wasser sind aus den erfindungsgemäßen Konzentraten gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen zugänglich, die 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 bis 60 Gew.-% des Konzentrats enthalten. Sie zeichnen sich durch eine effektive Korrosionsinhibierung bei Magnesium und Magnesiumlegierungen aus.